

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-265167  
(43)Date of publication of application : 29.10.1990

(51)Int.Cl. H01M 4/48  
H01M 10/34

(21) Application number : 01-084541

(71)Applicant : SONY CORP

(22) Date of filing : 03.04.1989

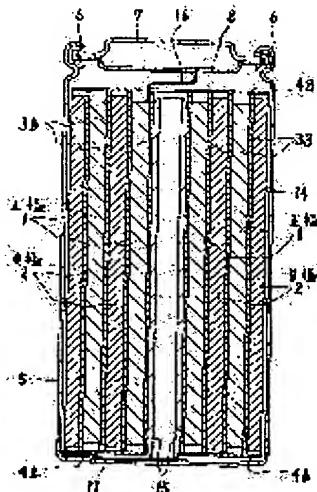
(72)Inventor : YAMAHIRA TAKAYUKI  
KATO NAOYUKI  
ANZAI MASANORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain excellent overdischarge performance by forming a positive active material with a main active material comprising a first lithium compound having noble potential than that of a negative current collector and a sub-active material comprising a second lithium compound having less-noble potential than that of the negative current collector.

**CONSTITUTION:** A positive active material consists of a first lithium compound (main active material) having noble potential than that of a negative current collector and a second lithium compound (sub-active material) having less-noble potential than that of the negative current collector. In charging, lithium is undoped from both main active material and sub-active material and supplied to a negative electrode 2. The amount of lithium doped in the negative electrode 2 becomes excess than the capacity of lithium in the main active material. In discharging, the amount of lithium in the negative electrode 2 is not exhausted even after the main active material was almost completely discharged and the sub-active material is continuously discharged. Excellent overdischarge performance can be obtained.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[Date of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-265167

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>H 01 M 4/48  
10/34

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月29日

8222-5H  
8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 非水電解質二次電池

⑯ 特願 平1-84541

⑰ 出願 平1(1989)4月3日

⑱ 発明者 山平 隆幸 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山工場内

⑲ 発明者 加藤 尚之 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山工場内

⑳ 発明者 安斎 政則 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山工場内

㉑ 出願人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

㉒ 代理人 弁理士 土屋 勝

## 明細書

ると共に正極活性物質としてリチウム化合物を用いた非水電解質二次電池に関するものである。

## 1. 発明の名称

非水電解質二次電池

## 2. 特許請求の範囲

リチウムをドープしあつ脱ドープし得る負極活性物質としての炭素質材料と集電体とを有する負極と、リチウムをドープしあつ脱ドープし得る正極活性物質としてのリチウム化合物を有する正極と、非水電解質とを具備する二次電池において、

前記正極活性物質が、前記集電体の電位よりも卑な電位を有する第1のリチウム化合物からなる主活性物質と、前記集電体の電位よりも卑な電位を有する第2のリチウム化合物からなる副活性物質とを含んでいることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、負極活性物質として炭素質材料を用い

## 【発明の概要】

本発明は、負極活性物質としての炭素質材料と集電体とを備えた負極と、正極活性物質としてのリチウム化合物を備えた正極と、非水電解質とを有する二次電池において、前記正極活性物質が、前記集電体の電位よりも貴な電位を有する第1のリチウム化合物からなる主活性物質と、前記集電体の電位よりも卑な電位を有する第2のリチウム化合物からなる副活性物質とを含むことによって、過放電に対して優れた特性を有するようにしたものである。

## 【従来の技術】

近年、ビデオカメラやヘッドホン式ステレオ等の電子機器の高性能化、小型化には目覚ましいものがあり、これらの電子機器の電源となる二次電池の高容量化の要求も強まってきている。二次電池としては、鉛二次電池やニッケルカドミウム二

次電池が從來から用いられている。更に、最近はリチウム金属またはリチウム合金を負極活物質として用いたエネルギー密度の大きい非水電解質二次電池の開発が活発に行なわれている。

また、負極活物質として炭素質材料を用いると共に正極活物質としてリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用いた非水電解質二次電池は、リチウムのドープおよび脱ドープを利用することにより、デンドライト成長やリチウムの粉末化を抑制し得るため、優れたサイクル寿命性能を備え、また、高エネルギー密度化、高容量化も達成することができる。

このような從来の非水電解質二次電池の一例を第1図および第2図につき説明する。

これらの第1図および第2図に示す電池は、負極活物質として炭素質材料（カーボン）を、また、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) をそれぞれ用いた非水電解質二次電池であって、この電池は次のようにして作製することができる。

3

合じ、溶剤としてのN-メチルピロリドン100重量部を加えて、スラリーにする。このスラリーを、負極集電体1-2としての厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布して、乾燥する。乾燥後に、ローラープレス機により圧縮成形して、厚さ約180μmの帯状の負極2をつくる。この帯状の負極2において、負極活物質層1-3a、1-3bは、負極集電体1-2の両面に互いにほぼ同じ膜厚で形成される。なお、1個の二次電池に用いられる負極2に含まれる負極活物質の重量は、例えば10.4gであってよい。

次に、上記正極1および上記負極2を用い、更に、セパレータを一対用いて、これらを互いに積層させてから多數回巻回することによって、第2図に示す溝巻型の巻回体1-4をつくる。

即ち、第2図は、第1図に示す電池に用いられている巻回体1-4の一部分の詳細な横断面を示すものであって、帯状の正極1、帯状の負極2および厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムから成る一対のセパレータ3a、3bを、負極2、

正極1は次のようにして作られる。リチウムコバルト酸化物  $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質として用い、この正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  91重量部、導電剤としてのグラファイト5重量部およびバインダとしてのポリフッ化ビニリデン3重量部を混合し、溶剤としてのN-メチルピロリドン100重量部を加えて、スラリーにする。このスラリーを、正極集電体1-0としての厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布して、乾燥する。乾燥後に、ローラープレス機により圧縮成形して、厚さ180μmの帯状の正極1をつくる。この帯状の正極1において、層状となった正極活物質1-1a、1-1bは、正極集電体1-0の両面に互いにほぼ同じ膜厚で形成される。なお、1個の二次電池に用いられる正極1に含まれる正極活物質の重量は、例えば10.4gであってよい。

次に、負極2は次のようにして作られる。

粉砕したピッチゴークスを負極活物質として用い、このピッチゴークス90重量部およびバインダとしてのポリフッ化ビニリデン10重量部を混

4

セパレータ3a、正極1、セパレータ3bの順序で積層してから、この積層体を中空の巻棒1-5に溝巻型に多數回巻回することによって、巻回体1-4をつくる。

上述のようにしてつくった巻回体1-4を、第1図に示すように、電池外装缶5に収納する。また、正極1および負極2の集電を行うために、正極リード1-6を予め正極1に取付け、これを正極1から導出して、防爆弁8に溶接し、また、負極リード1-7を同様に予め負極2に取付け、これを負極2から導出して、電池外装缶5に溶接する。この外装電池缶5の中に、炭酸プロピレンと1、2ジメトキシエタンとを体積比1:1で混合し、これに1モル/lのLiPF<sub>6</sub>を溶かして得た電解液を注入して、巻回体1-4に含浸させる。この前後に、巻回体1-4の上下面に對向するように、電池外装缶5内に絶縁板4a、4bを配設する。また、防爆弁8と閉塞用の蓋体7とを重ねてそれらの外周で密着させたものを、ガスケット6を介して電池外装缶5でかじめて、電池外装缶5を封口する。

5

6

以上のようにして、外径 20.5mm、高さ 12mm の円筒型非水電解質二次電池を作製することができる。なお、上記図 1 は、特に図示しないが、ガス抜き用の穴を備えている。

この二次電池は、完成した時点では、負極活性質内にリチウムがドープされていないので、まず充電してから使用しなければならない。

上述の非水電解質二次電池を 200mA の定電流で 4.1V まで充電し、次に、7.5Ω の負荷をかけて終止電圧 2.75V まで放電すると、約 1.040 mAh の電池容量を示す。

#### (発明が解決しようとする課題)

ところが、上述のような非水電解質二次電池は過放電されると、充放電特性が劣化することがわかった。即ち、このような二次電池系の充放電特性は、通常、上述したような充放電条件で試験して求めめるが、電池を使用する電子機器に異常があった場合あるいはその電子機器にカットオフ電圧が設定されていない場合等を想定し、上述の非水

電解質二次電池複数個を 0V まで過放電させてみた。その結果、放電電圧が 0V となった段階で開路しても、その開路電圧は復帰せず、その後に充放電させてみると、電池容量は著しく低下しており、また、複数個の二次電池のうちには、全く充電されないものもあった。このように 0V まで過放電した場合の充放電特性は、二次電池の実用上極めて重要なものであって、上記充放電特性の劣化に対する対策は、不可欠となっている。

そこで、本発明者らは、この原因を観察調査し、次のような知見を得た。即ち、上述の充放電特性の劣化した電池を分解して観察したところ、負極集電体に用いた銅箔が溶け出していた。この銅集電体の顕微鏡写真を第 10 図に示すが、銅集電体はかなり溶け出していて、集電体としての機能を喪失していることがわかる。

この溶け出しのメカニズムについて第 9 図を参照して説明する。第 9 図は、上述のような二次電池において、リチウムを参照電極とした正極電位および負極電位が放電中にどのように変化するか

を示したものである。充電された上記二次電池が放電を始めると、負極ではリチウムがドープされた負極活性質が反応し、正極では  $\text{LiCoO}_2$  が反応する。このとき、第 9 図に示すように、同図の領域 I において、正極電位は卑な方向に、また、負極電位は貴な方向にしだいに変化する。ところが、反応が進んでいくと、第 9 図の領域 I から領域 II にかけて、負極電位は貴な方向に急激に変化する。この時点において、負極活性質中の放電可能リチウムは残り少なくなってくるから、負極活性質はしだいに活性質として作用しなくなる。そして、集電体の銅が負極活性質のような作用を開始するから、この集電体の銅と正極活性質 ( $\text{LiCoO}_2$ ) によって電池が構成される。これは、正極活性質 ( $\text{LiCoO}_2$ ) がリチウムを参照電極として約 4.0V といった極めて貴な電位を有しているためであり、 $\text{LiCoO}_2$  と銅との間で電池反応が起きる。この結果、銅自体が負極としての役割を果たすので、銅の溶解が始まる。

負極電位は第 9 図の領域 II においては約 3.5V

で一定となる。また、正極電位は上記領域 II においても初めは卑な方向に変化を続け、やがて、負極電位と同じになり、この結果、電池電圧は 0V になる。電池電圧が 0V になると、第 10 図を参照して既に説明した通り、銅集電体は溶け出してしまう。銅は、リチウムを参照電極として電池の電極とした場合、約 3.45V で溶解するという事実が知られているが、上述の点はこの事実と一致する。なお、第 9 図における放電中の電池電圧（正極電位と負極電位との差）は、後述する第 3 図に示す従来例（0%）の曲線のように変化する。

また、負極集電体にニッケル箔を用いて上述の非水電解質二次電池と全く同様な構造の二次電池を作製し、この二次電池について、充電してから 0V まで過放電するというサイクルの試験を同様の条件で行った。その結果、銅を用いた上述の場合よりも良好であったが、充放電サイクル 5 回で電池の寿命がつきた。この電池を分解して調査したところ、第 11 図の顕微鏡写真に示すように、ニッケル集電体の一部が溶け出している。

ル集電体にビットができていた。

負極集電体にニッケル箔を用いた負極の電位は、上述の第9図の領域Ⅱと対応する領域では、約3.8~4.0Vでほぼ一定となる。一方、ニッケルは、リチウムを参照電極として電池の電極とした場合、4.0V以下では安定であることが知られている。しかし、上述のように部分的に溶け出したのは、測定される電位が全体の電位の平均値であって、実際の電池の場合には、電極面積が極めて大きいため、部分的にはかなり高い（かなり貴な）電位がかかっている可能性があるためである。従って、ニッケル集電体の場合も、上述した銅の場合と同様の理由によって溶解されてしまう。

以上のように、現在一般に入手が容易でありかつリチウムと合金になりにくい2種類の実用的な金属材料（銅およびニッケル）を負極集電体とした非水電解質二次電池を、充電して0Vまで過放電させてみると、上述のような理由によって、いずれの場合も著しく短寿命となることが判明した。

このような現象を防止するために、例えば特開

昭63-228573号公報や特開昭63-314778号公報に開示しているように、正極活性物質にMoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>等の化合物を添加することが考えられる。

しかし、これらの公報に開示されている二次電池の場合とは異なって、負極活性物質として炭素質材料を用いている既述のような二次電池においては、第1回目の充電時に正極活性物質であるLiCoO<sub>2</sub>からリチウムが脱ドープされ、次いで、そのリチウムが負極活性物質中にドープされて、はじめて電池として放電が可能となる。従って、正極活性物質であるLiCoO<sub>2</sub>から脱ドープされたリチウム量は、負極活性物質中にドープされて有効に利用しうるリチウム量よりも常に大となるか等しくなる。つまり、過放電した場合、負極のリチウム量が先につきるか、正極のリチウム容量（リチウムがドープされ得る量）および負極のリチウム量が同時につきて0Vになるかのどちらかとなる。そして、負極のリチウム量が先につきた場合、上述のように負極電位が貴に移行して負極集電体を構成する

## 11

## 12

銅又はニッケルが溶解する。また、正極のリチウム容量と負極のリチウム量とが同時につけた場合でも、正極電位は3~4V程度であるから、やはり負極集電体が溶解する可能性がある。従って、負極活性物質として炭素質材料を用いている既述のような二次電池において、上記公報に開示されているように、リチウム(Li)を含んでいないMoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>等を正極活性物質に添加しても、第1回目の充電で脱ドープされるリチウムはLiCoO<sub>2</sub>からのもののみとなる。従って、この場合、正極活性物質全体に対するLiCoO<sub>2</sub>の比率が単に減少するだけで、既述のような二次電池の場合と基本的に変わらないから、有効な過放電対策となりえない。

本発明の目的は、負極活性物質として炭素質材料を用いると共に正極活性物質としてリチウム化合物を用いても、過放電に対して優れた特性を有する非水電解質二次電池を提供することである。

## 〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明は、リチウ

ムをドープしかつ脱ドープし得る負極活性物質としての炭素質材料と集電体とを有する負極と、リチウムをドープしかつ脱ドープし得る正極活性物質としてのリチウム化合物を有する正極と、非水電解質とを具備する二次電池において、前記正極活性物質が、前記集電体の電位よりも貴な電位を有する第1のリチウム化合物からなる主活性物質と、前記集電体の電位よりも卑な電位を有する第2のリチウム化合物からなる副活性物質とを含んでいることを特徴とする。

上記正極主活性物質としてはLiCoO<sub>2</sub>が望ましく、上記正極副活性物質としては次のようなリチウム化合物を用いることができる。即ち、酸化物系として、Li<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> ( $0 < x \leq 2$ )、Li<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> ( $0 < x \leq 1$ )、Li<sub>x</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $0 < x \leq 2$ )、Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> ( $0 < x \leq 1$ )、Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $0 < x \leq 2$ )、Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $0 < x \leq 2.5$ )、Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $0 < x \leq 3.5$ )、Li<sub>x</sub>V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> ( $Li_xVO_{2.5}$ ) の場合は  $0 < x \leq 6$ 、Li<sub>x</sub>VO<sub>2.5</sub> の場合は  $0 < x \leq 3.6$  )、Li<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> ( $0 < x \leq 1$ )、Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> ( $0 < x \leq 1$ )、Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> ( $0 < x \leq 1$ )、

## 13

## 14

$\text{Li}_x\text{TiO}_2$  (アナターゼ) ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_6$  ( $0 < x \leq 3.8$ ) を用いることができる。また、硫化物系として、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{S}_3$  ( $0 < x \leq 4.8$ )、 $\text{Li}_x\text{TaS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{PcS}$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{NbS}_3$  ( $0 < x \leq 2.4$ )、 $\text{Li}_x\text{MoS}_3$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{ZrS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.78}\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 0.65$ )、 $\text{Li}_x\text{Cr}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ) を用いることができる。また、セレン化物系として、 $\text{Li}_x\text{NbSe}_3$  ( $0 < x \leq 3$ )、 $\text{Li}_x\text{VSe}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ) を用いることができ、さらに、その他として  $\text{Li}_x\text{NiPS}_3$  ( $0 < x \leq 1.5$ )、 $\text{Li}_x\text{FePS}_3$  ( $0 < x \leq 1.5$ ) 等を用いることができる。使用上およびコスト等を考えると、酸化物系が望ましいが、中でもバナジウム系 ( $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_{2.1}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{VO}_2$ )、マンガン系 ( $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2.0}$ )、モリブ

デン系 ( $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ ) が更に望ましい。それぞれの場合の  $x$  の値としては、上述の範囲であってよいが、0.5 以上が好ましい。また、上記正極副活物質の量は、正極の全活物質の 1 重量% ~ 3 重量% が好ましく、2 重量% ~ 20 重量% がより好ましい。

本発明においては、負極活物質として、リチウムを含んでいないリチウム容量 (リチウムがドープされ得る量) が大きくかつ低成本な炭素質材料が用いられている。そして、上記炭素質材料としては、リチウムをドープ、脱ドープできるものであって、熱分解炭素類、コークス類 (ピッチコーカス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の沈成体 (フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等を用いることができる。

負極の集電体としては、リチウムと合金をつくれない金属等を用いることができるが、中でも鋼およびニッケルが望ましく、これらのめっき品も

用いることができる。

上記非水電解質は、下記の電解質を同じく下記の電解液に溶かしたもの用いることができる。

即ち、上記電解質としては、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  等のいずれか 1 種類又は 2 種類以上を混合したもの等が使用できる。

また、上記電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3ジオキソラン、4-メチル-1, 3ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の単独若しくは 2 種類以上の混合溶剤が使用できる。

また、上記非水電解質は固体であってもよく、この場合、特に高分子錯体固体電解質が好ましい。このような固体電解質は、例えば、 $(\text{PEO})_{x,y}-\text{LiBP}_4$ 、 $(\text{PEO})_{x,y}-\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等のポリエチレンオキサ

イドと上記電解質とを有機溶剤に溶かしてゲル状にしたものと、所定の形状にした後に乾燥することによって得られる。

#### 【作用】

正極活物質が、負極集電体の電位よりも貴な電位を有する第 1 のリチウム化合物 (主活物質) と、同じく卑な電位を有する第 2 のリチウム化合物 (副活物質) とから構成されているから、充電時に前記正極主活物質および前記正極副活物質の両方からリチウムが脱ドープされて、負極に供給される。従って、負極にドープされたリチウム量は、正極主活物質 (第 1 のリチウム化合物) のリチウム容量よりも過剰になる。

次に、放電時には、正極はまず前記正極主活物質がリチウムをドープして放電し、続いて前記副活物質がリチウムをドープして放電することになる。従って、負極のリチウム量は、前者の正極主活物質がほぼ完全に放電し終っても尽きることはなく、続いて後者の副活物質が放電する。このと

き、前記副活物質の電位は負極集電体の電位よりも卑であるから、負極中の放電可能なりチウムが尽きた場合にも、負極集電体自体は負極活物質のような作用はしない。従って、負極集電体は、正極活物質との間で電池を構成することはないから、負極集電体が溶解を起こすことはない。

#### (実施例)

以下、本発明を適用した実施例について、第1図～第8図を参照して説明する。

この場合、正極1が異なることを除いて、従来の技術の項で説明したと全く同様にして、第1図及び第2図に示すような非水電解質二次電池を作製した。そして、正極1は次のようにしてつくった。

即ち、まず、正極副活物質としての $\text{Li}_{x}\text{MoO}_3$  ( $x = 1 \sim 2$ ) を次のようにして合成した。 $\text{MoO}_3$  (試薬1級品) 3.5 g とn-ブチルリチウム1.5%含有のヘキサン溶液25.0 mlとをヘキサン100 ml中で反応させた後、この溶液をろ過し、次に、

160°Cで8時間真空乾燥を行って、黒色の粉末を得た。この粉末のX線回析を行ったところ、 $\text{MoO}_3$ とは明らかに異なった回折图形を示し、 $\text{MoO}_3$ とn-ブチルリチウムとが反応し、 $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ が合成されていることがわかった。この場合、 $x = 1.5$ 程度であると推定することができた。次に、得られた $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ と正極主活物質としての $\text{LiCoO}_2$ とを重量比で1.5:8.5で混合し、これを正極活物質として、上述した方法と同様にして、正極1をつくった。

この正極1を用いた非水電解質二次電池を以下においてこと呼ぶ。

なお、本発明の効果を確認するために、上記正極副活物質 $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ と上記正極主活物質 $\text{LiCoO}_2$ とを次の第1表のような重量比に変えて得られた正極活物質を用い、他は全く同様にして更に6種類の非水電解質二次電池A、B、D、E、FおよびGを作製した。

19

20

第1表

電池	$\text{Li}_x\text{MoO}_3$ (重量%)	$\text{LiCoO}_2$ (重量%)
A	5	9.5
B	1.0	9.0
C	1.5	8.5
D	2.0	8.0
E	2.5	7.5
F	3.0	7.0
G	3.5	6.5

上述した7種類の非水電解質二次電池A～Gを、4.1Vまで200mAの定電流で充電し、次に、7.5Ωの負荷で0Vまで放電させた。このときの放電曲線を第3図に示す。なお、同図には、参考のため、正極主活物質( $\text{LiCoO}_2$ )が100%で副活物質を添加しない従来例の場合も示している。また、上記二次電池A、Bの放電曲線は従来例の放電曲線と実質的に変わらない曲線であったので、これらの曲線の図示は省略されている。

第3図から、副活物質の添加量が1.5重量%ま

での二次電池A、B、Cは、無添加の場合と比べて、ほぼ同様の放電曲線であり、また、電池容量も大差ないことがわかる。しかし、添加量が2.0重量%を超えると、電池容量の減少が目だつようになる。また、全ての二次電池の電池電圧は、約5時間放電後にはほぼ0Vとなって、過放電状態となることがわかる。

第4図は、上述した各々の二次電池に用いられている負極についてのリチウムを参照電極とした場合の負極電位の放電曲線である。これら全ての負極について、負極電位は過放電状態となる約5時間後には飽和して一定値になることがわかる。なお、第3図及び第4図中の%は、第1表で示した副活物質の重量%を示すものである。

また、第5図は、副活物質( $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ )の添加量と、過放電時の負極電位との関係を示す曲線である。

第4図及び第5図から、副活物質の添加量が増えると、上記過放電時の負極電位は卑になるが、副活物質の添加量が2.0重量%以上になると、ほ

21

22

ば一定となることがわかる。また、第5図から、副活性質が1重量%以上、より明確には2重量%以上添加されると、負極電位は銅の溶解する電位(+3.45V)よりも卑になることがわかる。

第6図は、上述の二次電池Eに用いられている負極および正極についてのリチウムを参照電極とした場合の負極電位および正極電位の放電曲線である。これにより、正極電位は、同図の領域Iにおいては、従来例の場合を示した第9図の領域Iとほぼ同様に変化しているが、第6図の領域Iから領域IIにかけては急に卑な方向へ遷移していることがわかる。このような遷移領域は、正極主活性質(LiCoO<sub>2</sub>)がほぼ放電し尽くし、続いて、主活性質よりも卑な電位を有する副活性質(LixMoO<sub>3</sub>)が放電を始める時期と対応している。また、第6図の場合には、負極電位は領域IからIIにかけて、第9図に見られたような急激な変化を示さない。これは、領域IIにおいて正極主活性質がほぼ完全に放電し尽くしても負極活性質中のリチウムはまだ残存しており、そのようなりチウムと副活性質

とが反応しているためである。そして、負極活性質中のリチウムと上記副活性質とがほぼ反応を終了して過放電状態となつても、副活性質は負極集電体の銅よりも卑な電位を有しているから、負極電位が銅の溶解するような電位まで貴に変化することはない。

第7図は、リチウムを参照電極とした場合のリチウム、LiCoO<sub>2</sub>およびLixMoO<sub>3</sub>の電位を示すものである。この場合、同図において、各々の電位に幅があるのは、負極活性質中のリチウムの電位は、充電状態では卑であり、放電されるにしたがい貴に移行し、LiCoO<sub>2</sub>およびLixMoO<sub>3</sub>の電位は、これとは逆に、充電状態では貴であり、放電されるにしたがい卑に移行するためである。なお、同図には、リチウムを参照電極とした場合の負極集電体の電位を銅およびニッケルについて合せて示している。LiCoO<sub>2</sub>、LixMoO<sub>3</sub>および負極集電体のそれぞれの電位の違いが明瞭にわかる。

なお、確認のために、これらの二次電池A～Gを分解して観察したところ、いずれの場合にも、

23

負極集電体の溶け出しが認められなかった。

上述した7種類の非水電解質二次電池A～Gについて、第3図の場合と同様の充放電条件で充電しつつ0Vまで過放電して、そのまま24時間放置し、これを繰返すサイクル試験を実施した。この場合、電池容量が最初の値の50%となった時点を電池の寿命とし、寿命になるまでの繰返し回数を過放電可能な回数とした。以下の第2表にその結果を示す。

第2表

電池	過放電可能な回数
A	20
B	40
C	40
D	50
E	50
F	40
G	40

上述のような非水電解質二次電池がVTRなど

24

の使用機器に実装された場合、過放電されて0Vで長時間保持されることはあると思われる。そこで、上記過放電可能な回数が10回程度以上であれば、実用上問題がないと考えられる。従って、副活性質が5重量%以上添加されていると、実用上問題はないことが確認された。

第8図は、副活性質(LixMoO<sub>3</sub>)の添加量と、副活性質が無添加の場合(従来例)の電池容量を100%とした電池容量比率との関係を示す曲線である。ここで、上記電池容量比率がほぼ80%以上であれば、実際の使用上問題が生じないと考えられる。第8図から、副活性質(LixMoO<sub>3</sub>)の添加量が3.5重量%であると、上記電池容量比率が70%程度となることがわかる。従って、上記添加量が3.5重量%以上であると、過放電特性に優れても、二次電池の優れた特徴(即ち、高電位、高電池容量)といった特性が損なわれてしまうことがわかる。添加量が3.0重量%以下であれば、前記電池容量比率はほぼ80%以上となるから望ましく、2.0重量%以下であれば、約95%以上

25

26

となるからさらに望ましい。

以上のように、正極主活物質 ( $\text{LiCoO}_2$ ) に銀ましくは 1 重量% ~ 3 重量%、より望ましくは 2 重量% ~ 20 重量% の正極副活物質 ( $\text{Li}_{x}\text{MoO}_4$ ) が添加されると、負極集電体（銅）が銅の溶解する電位まで貴に移行して、負極集電体が溶け出してしまうことはなくなるから、かかる非水電解質二次電池を過放電した場合でも、実用上問題は生じない。その上、副活物質を添加したことによる電池容量の低下は実用上問題がない程度である。

なお、本実施例で用いた正板副活物質の  $\text{Li}_{x}\text{MoO}_4$  は、他の方法によっても合成でき、例えば  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  と  $\text{MoO}_3$  を熱処理することによって得ることもできる。

また、本発明は本実施例のような円筒形の巻巻型二次電池のみに適用しうるものではなく、角形の積層型二次電池に適用することもでき、また、ボタン型、コイン型の二次電池にも適用しうるものである。

#### (発明の効果)

本発明は、上述した通りの構成であるから、負極活物質に炭素質材料を用いると共に正極活物質にリチウム化合物を用いた非水電解質二次電池の過放電特性を優れたものとすることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図～第 8 図は本発明の実施例を説明するためのものであって、第 1 図は本発明を適用し得る従来の非水電解質二次電池の一例の概略的な縦断面図、第 2 図は第 1 図に示す巻回体の一部分の詳細な横断面図、第 3 図は本発明の実施例および従来例の非水電解質二次電池の放電曲線を示す図、第 4 図はリチウムを参照電極とした場合の負極電位の放電曲線を示す図、第 5 図は  $\text{Li}_{x}\text{MoO}_4$  の添加量と過放電時の負極電位との関係を示す図、第 6 図は本発明の実施例の電池にについての正極電位および負極電位の放電曲線を示す図、第 7 図はリチウム、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_{x}\text{MoO}_4$  および負極集電体の電位を示す図、第 8 図は  $\text{Li}_{x}\text{MoO}_4$  の添加量と電池容

27

28

量を 100% とした電池容量比率との関係を示す図である。

第 9 図～第 11 図は、従来例の非水電解質二次電池を説明するためのものであって、第 9 図は正極電位および負極電位の放電曲線を示す図、第 10 図は過放電後の劣化した銅集電体の顕微鏡写真、第 11 図は同上のニッケル集電体の顕微鏡写真である。

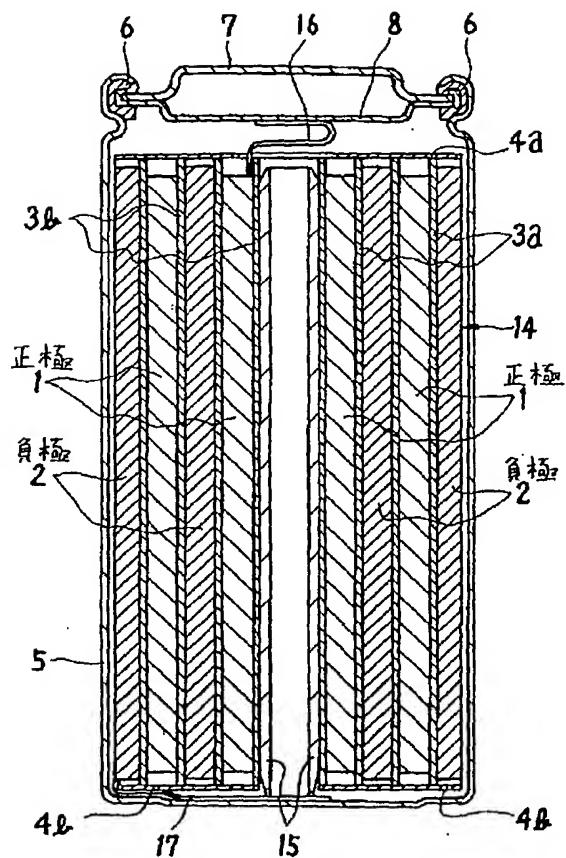
なお、図面に用いた符号において、

- 1 ..... 正極
- 2 ..... 負極
- 11a, 11b ..... 正極活物質
- 12 ..... 負極集電体
- 13a, 13b ..... 負極活物質

である。

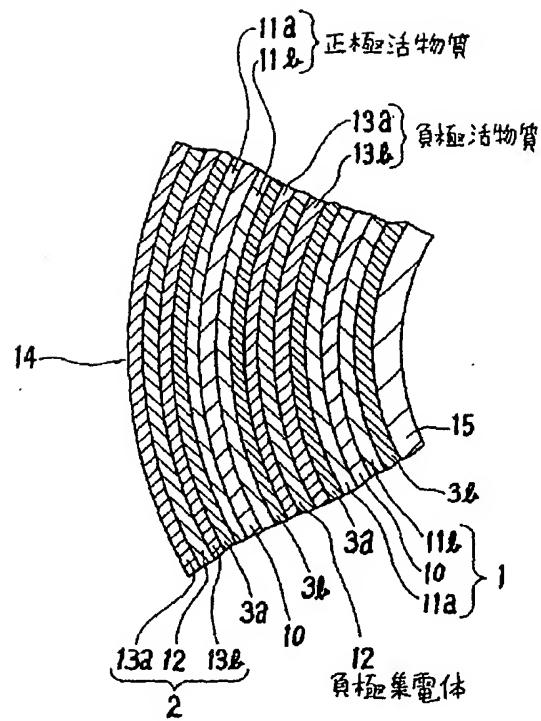
代理人 土屋勝

29



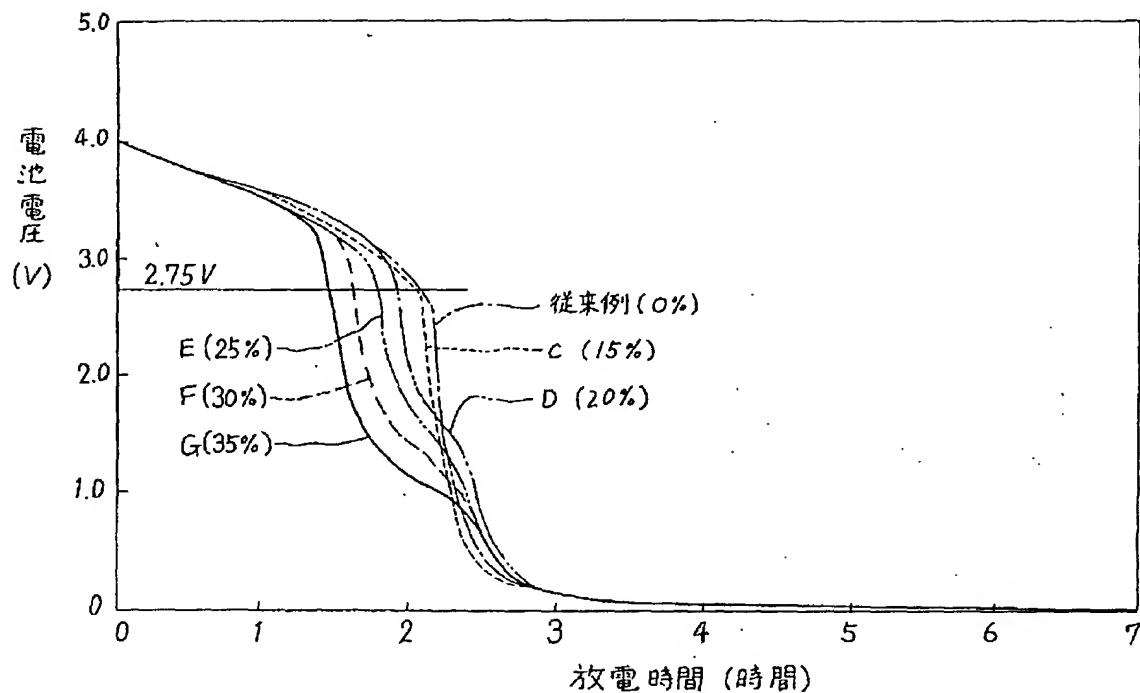
二次電池の縦断面

第1図

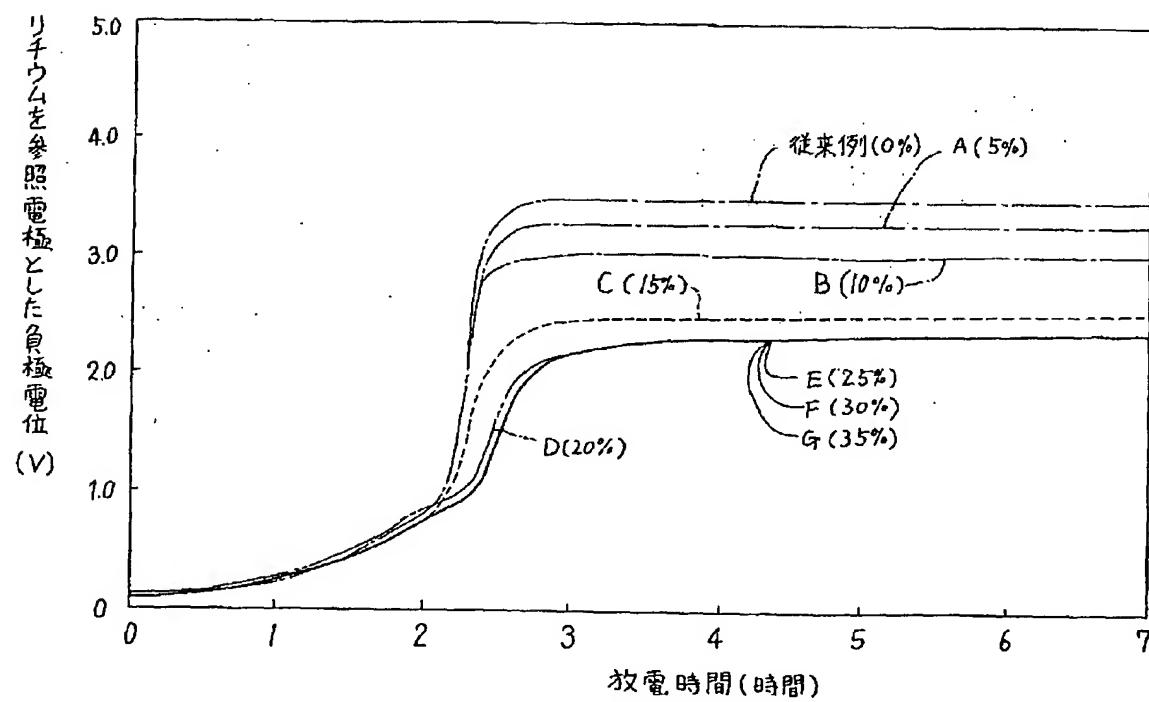


卷回体横断面

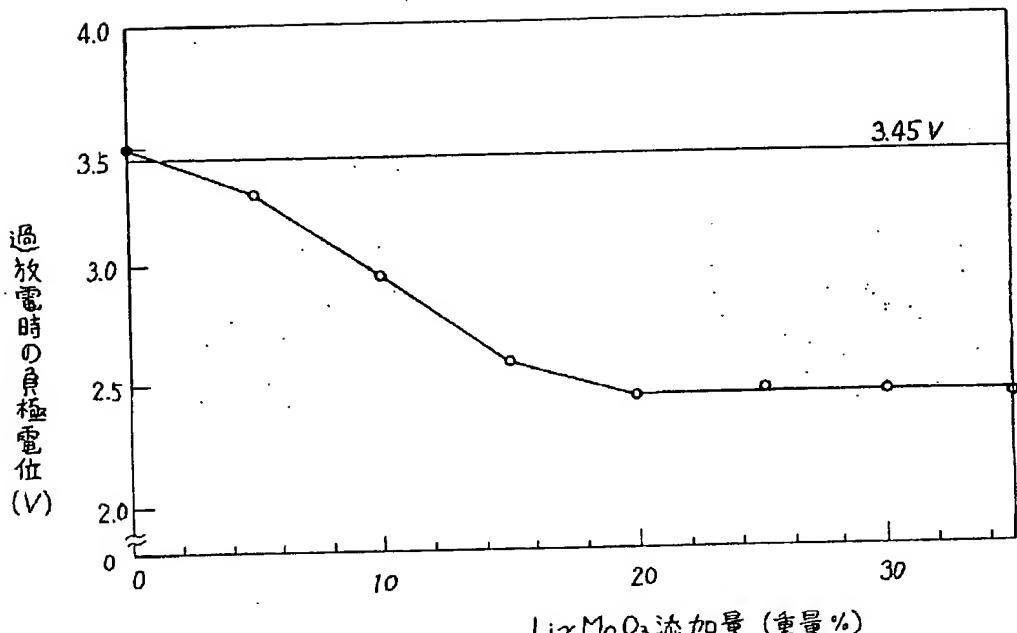
第2図



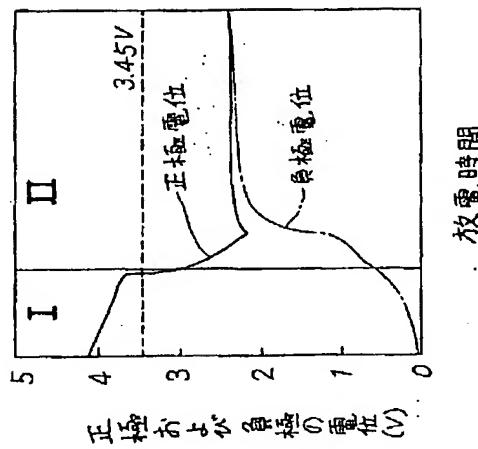
放電曲線  
第3図



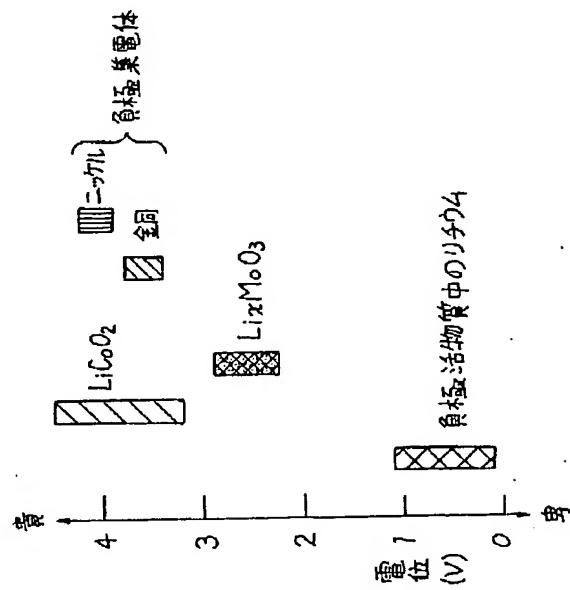
放電曲線  
第4図



$\text{Li}_x\text{MoO}_3$  添加量と過放電時の負極電位との関係  
第5図



放電曲線  
(電池E)  
第6図

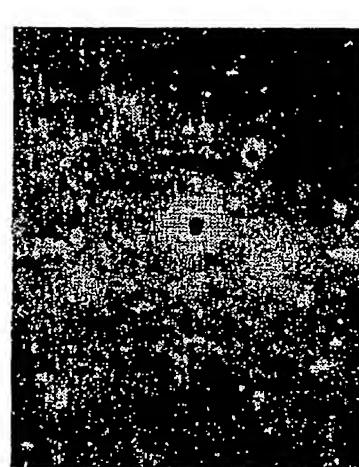


リチウム、  
活性物質および  
集電体の電位  
第7図



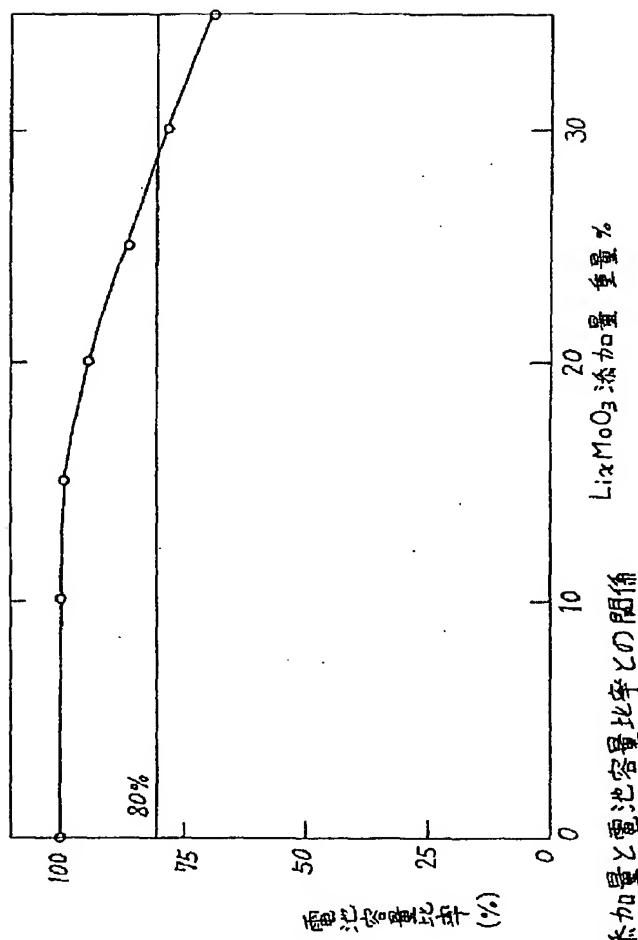
0.25mm

過放電後の銅集電體  
第10図



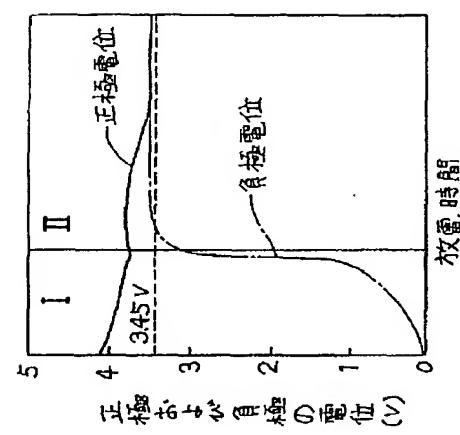
0.25mm

過放電後のニッケル集電體  
第11図



Li<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>添加量と電池容量比率との関係

第8図



放電曲線  
(従来例)  
第9図

(命令) 手続各項正誤 (方式) 通

平成 1 年 7 月 4 日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

平成 1 年 特 許 書 第 84541 号

## 2. 発明の名称

非水電解質二次電池

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

(218) ソニーブルーストア株式会社

## 4. 代理人

①160  
 東京都新宿区西新宿 1 の 9 の 18 永和ビル  
 電話 東京 (03) 348-0222 番 (代表)  
 フックスミリ (03) 348-1890 番  
 (6595)弁理士 土屋 勝 (本件に付名)

## 5. 補正命令の日付 (発送日)

平成 1 年 7 月 4 日

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

## 8. 補正の内容



(1)、明細書の第 29 頁の 6 行目の「銅集電体の顕微鏡写真」を「銅集電体の金属組織の顕微鏡写真」と補正します。

(2)、同第 29 頁の 7 行目の「ニッケル集電体の顕微鏡写真」を「ニッケル集電体の金属組織の顕微鏡写真」と補正します。

-1-  
-1-  
-1-

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)3月7日

【公開番号】特開平2-265167

【公開日】平成2年(1990)10月29日

【年通号数】公開特許公報2-2652

【出願番号】特願平1-84541

【国際特許分類第6版】

H01M 4/48

10/34

【F1】

H01M 4/48 8520-4K

10/34 7141-4K

(自発) 手帳各項正書  
平成8年4月1日

特許庁反対

1. 事件の表示

平成1年特許願 第84541号

2. 発明の名称

非水電解質二次電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

京都府品川区北品川6丁目7番35号

(218)ソニーフジテクノロジーズ株式会社

4. 代理人

160

東京都新宿区西新宿1の9の18永和ビル

電話 東京 (03) 3348-0222番(代去)

ファクシミリ (03) 3348-1680番

(6595)弁理士土屋

5. 補正命令の日付(発送日)

平成 年 月 日

6. 補正により増加する請求項の数

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の翻訳、発明の詳細な説明の翻訳および図面の翻訳ならびに図面の第5図、第6図、第7図および第8図。

8. 補正の内容

- (1)、明細書の特許請求の範囲の記載を別紙のとおりに補正します。
- (2)、明細書の第2頁8行目および9行目、第14頁1行目および8行目、第18頁5行目、第19頁1行目ならびに第24頁10行目の「電位」をそれぞれ「氧化電位」に補正します。
- (3)、同第6頁2行目の「中空の巻持15」を「中空の棒状体15」に補正します。
- (4)、同第6頁12行目の「外蓋電池缶」を「電池外袋缶」に補正します。
- (5)、同第10頁4~6行目の「電池電圧……………出してしまう。」の記載を削除します。
- (6)、同第11頁10~11行目の「電位がかかっている」を「電位になる」に補正します。
- (7)、同第13頁10行目の「のもののみとなる。」を「のリチウムのみとなる。」に補正します。
- (8)、同第18頁下から1行目の「これらのめっき品」を「これらをめっきした物」に補正します。
- (9)、同第22頁10行目および第23頁7~8行目の「放電曲線である。」をそれぞれ「放電にともなう変化を示している。」に補正します。
- (10)、同第23頁4行目の「(+3.45V)」を「(+3.45V±L1/L1)」に補正します。
- (11)、同第24頁5行目の「電位まで食に」を「食な電位まで」に補正します。
- (12)、同第24頁8行目の「電位」を「氧化電位」に補正します。
- (13)、同第24頁10~11行目の「負蓄活性質中……………車であり、」を「負蓄の電位は、充電状態ではリチウム電位に近く、」に補正します。
- (14)、同第24頁13行目の「食であり、」を「食に移行し、」に補正します。
- (15)、同第27頁7行目の「なくなるから、」を「ないから、」に補正します。
- (16)、同第28頁14行目および17行目ならびに第29頁5行目の「放電曲線」をそれぞれ「放電にともなう変化」に補正します。
- (17)、同第28頁下から2~1行目の「電位を示す図、」を「酸化電位を示す図、」に補正します。
- (18)、図面の第5図、第6図、第7図および第8図をそれぞれ別紙のとおりに前正

します。

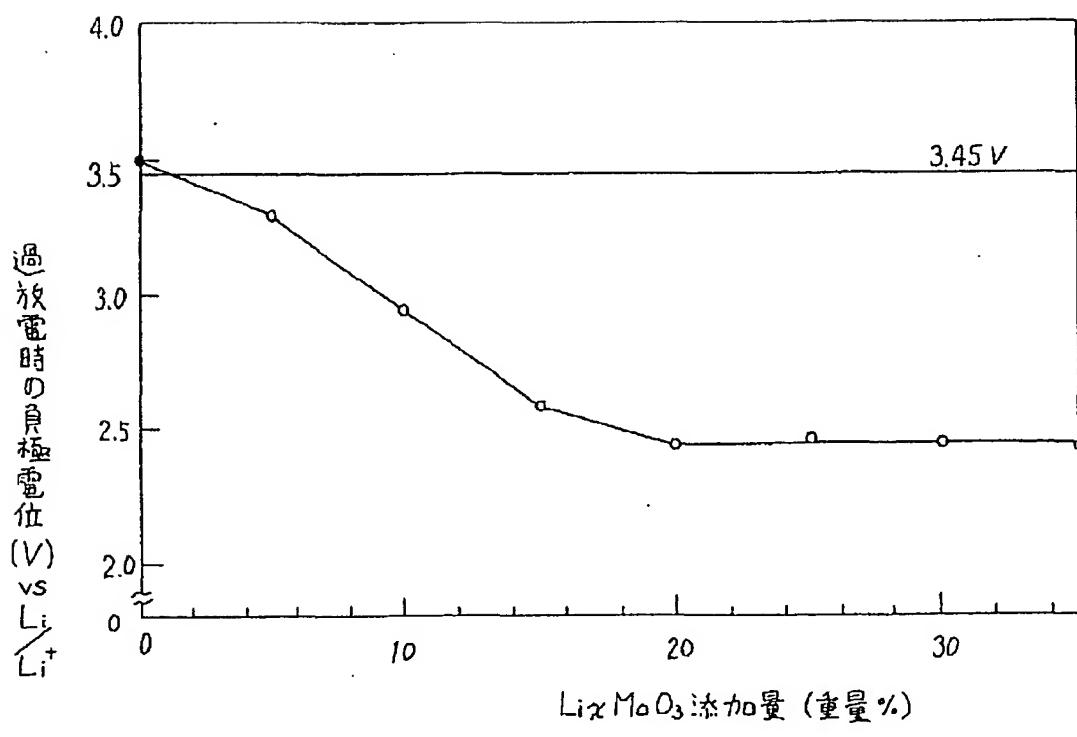
-以 上-

## ＊2. 特許請求の範囲

リチウムをドープしかつ脱ドープし得る負極活性物質としての炭素質材料と集電体とを有する負極と、リチウムをドープしかつ脱ドープし得る正極活性物質としてのリチウム化合物を有する正極と、非水電解質とを具備する二次電池において、前記正極活性物質が、前記集電体の酸化電位よりも貴な電位を有する第1のリチウム化合物からなる活性物質と、前記集電体の酸化電位よりも卑な電位を有する第2のリチウム化合物からなる副活性物質とを含んでいることを特徴とする非水電解質二次電池。

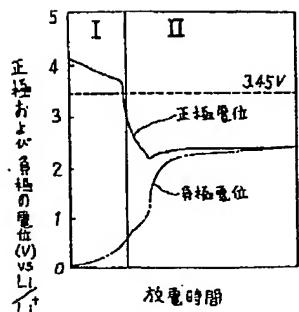
-以 上-

＊

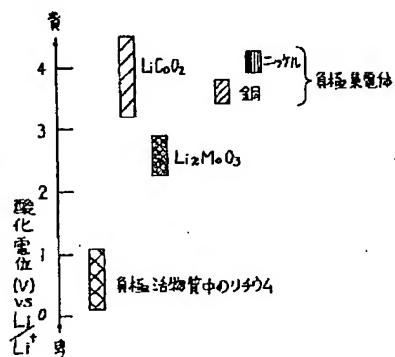


$\text{Li}_x\text{MoO}_3$  添加量と過放電時の負極電位との関係  
第5図

放電曲線  
(電池E)  
第6図



リチウム、活性質  
および負極体の  
酸化電位  
第7図



放電曲線  
(従来例)  
第9図

